

超纯煤沥青基活性炭的制备 及其电化学性能的研究

王 凯^{1,2,3} 高 超¹ 邢 欢¹ 李松恩¹ 雷世文³ 宋 燕³

(1.山西煤炭进出口集团科学技术研究院有限公司,太原 030006;

2.山西煤炭进出口集团博士后科研工作站,太原 030006;

3.中国科学院山西煤炭化学研究所炭材料重点实验室,太原 030001)

摘 要 以中温煤沥青为原料,采用酸溶液脱灰以及氢氧化钾活化工艺制备了超纯煤沥青基活性炭,系统研究了活化温度对样品的微观形貌、孔结构以及电化学性能的影响。结果表明,随着活化温度的提高,样品的孔结构变得发达,孔径分布变宽;总比表面积和总孔体积先增加后又略微减小,中孔比表面积和中孔体积逐渐增大,在 0.2 A/g 电流密度下比容量高达 300 F/g,10 A/g 电流密度时仍保持为 174 F/g,5 A/g 电流密度下充放电循环 5000 次以后,其比容量保持率高达 98%,表明样品具有良好的倍率特性和循环稳定性。

关键词 煤沥青,活性炭,超级电容器,电极材料,电化学性能

Study on preparation and electrochemical performance of ultra pure coal pitch based activated carbon

Wang Kai^{1,2,3} Gao Chao¹ Xing Huan¹ Li Songen¹ Lei Shiwen³ Song Yan³

(1.Institute of Science and Technology,Shanxi Coal Import and Export Group Co.,Ltd.,

Taiyuan 030006;2.Post-doctoral Scientific Research Stations,Shanxi Coal Import and

Export Group Co.,Ltd.,Taiyuan 030006;3.Key Laboratory of Carbon Materials,Institute of

Coal Chemistry,Chinese Academy of Sciences,Taiyuan 030001)

Abstract Ultra pure coal pitch based activated carbons were prepared by acid pickling of medium temperature coal tar pitch and KOH activation.The effects of activation temperature on the micro-morphology,pore structure and electrochemical performance of supercapacitors were systematically studied.The results indicated that with the increasing of activation temperature,the pore structure of samples was developed,and the pore size distribution was widened.However,the total specific surface area and total pore volume were increased firstly at 750℃ and decreased at 850℃.The specific surface area and pore volume of mesopores were increased gradually.The specific capacitance of activated carbons prepared at 650℃ was 300 F·g⁻¹ at current density of 0.2 A·g⁻¹,and still maintains 174 F·g⁻¹ at 10 A·g⁻¹.Besides,after 5000 charging and discharging cycles at 5 A·g⁻¹,the specific capacitance retention was 98%,indicating the good rate performance and cycling stability.

Key words coal pitch,activated carbon,super capacitor,electrode material,electrochemical performance

随着经济的快速发展和社会的不断进步,人类对能源的需求和消耗也在不断增长,而传统的煤、石油、天然气等燃料的储量是相对有限的。因此,高效而清洁地开发利用能源显得非常重要,能源的存储和转化也日益成为人类生活的重要组成部分,是实现能源循环充分利用的必要途径。随着混合式电动

汽车、便携式电子设备、航天航空装备等众多领域的快速发展,具有循环寿命长、功率密度大、制造成本低以及环境污染小的新型储能器件成为了科学和技术领域的研究热点。超级电容器,相比于传统的二次电池,具有充放电速率快,循环寿命长(超过 10w 次),功率密度大(>1kW/kg),使用温度范围宽等

基金项目:国家自然科学基金面上项目(21576277)

作者简介:王凯(1986-),男,博士后,工程师,主要从事炭材料在电化学领域的基础研究。

联系人:宋燕(1974-),女,研究员,博士生导师,主要从事电化学储能的基础研究。

优点^[1-3],在混合电动汽车启动、加速等工况能够实现高功率输出的要求,而将其与动力电池配合使用,可以减缓大电流充放电对电池的伤害,从而延长电池的使用寿命。

电极材料是决定超级电容器综合性能的关键要素。常见的电极材料有多孔炭、导电聚合物和金属氧化物等三大类型^[4-7]。其中活性炭由于具有原料来源丰富、成本低、比表面积大和电化学稳定性好等优点,是多孔炭材料中应用最广泛、性价比最高的电极材料。原煤、煤沥青、高分子有机聚合物、生物质类材料都可以用来制备活性炭。中温煤沥青是煤焦油蒸馏提取各种馏分后的残留物,是一种重要的焦化副产品。随着近些年来焦炭产量的不断增加,煤焦油产量不断盈余,而煤沥青是焦油加工的大宗产品,中温煤沥青产率为煤焦油的54%~56%^[8-9]。因而提高煤焦油化工产业的竞争力,开发高附加值的煤沥青深加工产品是非常重要的。

本研究立足于煤沥青深度应用的现实需求,结合新能源领域对新型储能设备的实际需求,以煤焦油初加工产品中温煤沥青为原料,制备了高纯度、高比表面积的煤沥青基活性炭,系统考察了活化温度对活性炭样品的微观形貌、孔结构以及电化学性能的影响。

1 实验部分

1.1 原料及仪器

原料:中温煤沥青(工业级),镇江新光新材料科技有限公司;浓盐酸(分析纯),天津市天力化学试剂有限公司;氢氟酸(分析纯),天津市北科化学品有限责任公司;氢氧化钾(分析纯),天津市北辰方正试剂厂;活性炭,实验室自制;乙炔黑(工业级),山西卡本贸易有限公司;聚四氟乙烯(分析纯),日本大金工业株式会社。

仪器:场发射扫描电子显微镜(JEOS JSM-7001F型),日本电子株式会社;全自动物理吸附仪(ASAP2020型),美国Micromeritics公司;电化学工作站(CHI-660C型),上海辰华仪器有限公司。

1.2 煤沥青基活性炭的制备

称量5g($D \leq 200 \mu\text{m}$)的中温煤沥青粉末,溶于50mL浓度为2.5M的稀盐酸溶液,在80℃下加热搅拌3h,过滤;然后将滤渣溶于50mL浓度为5%(wt,质量分数,下同)的氢氟酸溶液,60℃加热搅拌1h,过滤并用去离子水不断洗涤,直到滤液达到中

性;然后在80℃下鼓风干燥10h,获得灰分含量低于0.5%的预处理样品;称取2.5g该预处理样品与5g氢氧化钾混合并溶于去离子水,干燥并放入镍坩锅中,置于管式炭化炉,通入氮气为保护气,以5℃/min的升温速率升温至设定温度(650、750和850℃),并恒温2h,自然冷却至室温;然后采用1M的稀盐酸和去离子水反复洗涤,直到滤液为中性,最终样品在100℃下干燥5h,获得活性炭样品,分别命名为AC-650、AC-750和AC-850。

1.3 煤沥青基活性炭的表征

样品的微观形貌采用JEOS JSM-7001F型场发射扫描电子显微镜进行测试。样品的孔结构特性采用Micromeritics公司的ASAP-2020型全自动物理吸附仪进行测试。

1.4 电极的制备及电化学性能的测试

将活性炭、乙炔黑和聚四氟乙烯乳液按质量比80:10:10称量,充分混合并搅拌至泥糊状,涂覆于泡沫镍上,在80℃下真空干燥10h;然后用压片机在10MPa下压制成1.2cm×1.2cm的方形电极片,采用三电极体系进行测试。

将已制好的电极片在6M氢氧化钾电解液中浸泡24h,以6M氢氧化钾溶液为电解液,Pt电极为对电极,Hg/HgO电极为参比电极,组装成三电极体系,在电化学工作站(CHI-660C,上海辰华仪器有限公司)上进行恒流充放电、循环伏安曲线和交流阻抗性能的测试。

2 结果与讨论

2.1 煤沥青基活性炭的微观形貌观察

图1是AC-650在不同放大倍数下的SEM图,由图可以看出,样品为不均匀的颗粒状形貌,粒径从几 μm 到几十 μm ,颗粒表面较为光滑[图1(a)、(b)];样品表面具有“类蜂窝状”结构的发达孔隙,孔隙结构较为均匀,孔径大小为200nm以下[图1(c)、(d)]。这是由于煤沥青颗粒与氢氧化钾发生较为缓和的刻蚀作用,样品表面发生较为均匀的活化作用,从而使得样品具有均匀的孔隙,这种发达而均匀的孔隙结构非常有利于在活性炭表面形成丰富的双电层储能^[10]。而在更高的活化温度如750℃下[图2(a)、(b)],煤沥青颗粒与氢氧化钾发生更为剧烈的活化反应,活性炭样品颗粒尺寸减小,表面孔隙结构变得不均匀,由几十到几百nm的微孔和局部强烈的刻蚀作用形成的几个 μm 大小的不均匀大孔

组成。当活化温度达到 850℃[如图 2(c)、(d)]时,部分样品表面具有明显的结焦状形貌,样品变得非常粗糙,表面不再是丰富的微孔结构,而主要是由大小为几个 μm 且尺寸不均匀的大孔构成。

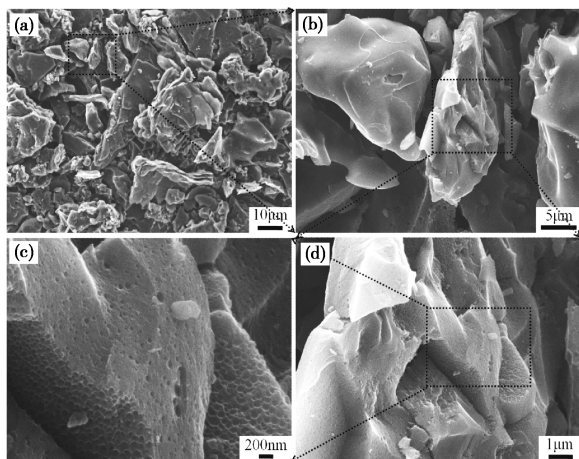


图 1 AC-650 在不同放大倍数下的 SEM 图

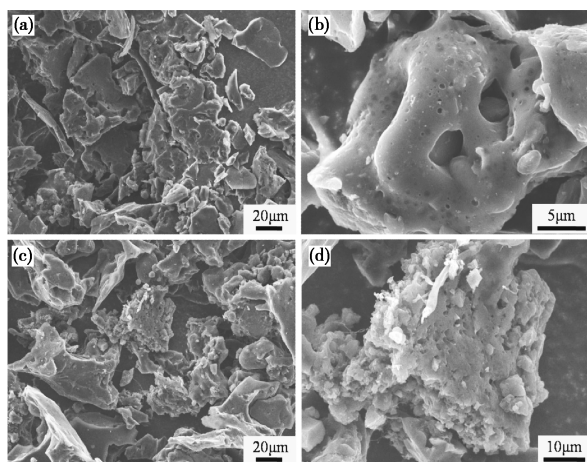


图 2 AC-750(a,b)和 AC-850(c,d)在不同放大倍数下的 SEM 图

2.2 煤沥青基活性炭的孔结构分析

图 3(a)为煤沥青基活性炭样品的吸脱附等温线,从图中可以看出所有样品都呈现出 Type-I 型吸脱附等温线的特征,在低的相对压力($P/P_0 < 0.05$)下,样品迅速实现吸附饱和,是典型的微孔吸附的特征^[11-12]。之后,吸附等温线缓慢增长,而且在 P/P_0 介于 0.45~1.0 之间存在明显的迟滞回线,表明样品中存在大量的介孔^[13]。从孔径分布图([图 3(b)])可以看出,所有样品孔径主要集中于 0.5~2nm 之间,而且随着活化温度的提高,孔径分布变宽,孔隙增大。煤沥青基活性炭样品的孔结构参数见表 2,由表可知,样品的总比表面积、微孔比表面积、总孔体积和微孔体积均随着活化温度的提

高先增大,又略微减小,主要与更高活化温度下煤沥青发生部分结焦有关;而中孔比表面积和中孔体积则随着活化温度的提高而逐渐增大,这是由于更高的活化温度使得原来的部分微孔孔隙扩大,从而形成了更大的中孔比表面积和中孔体积。

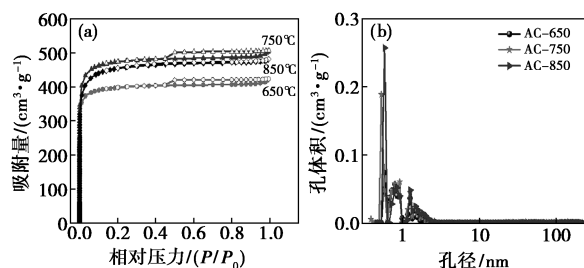


图 3 煤沥青基活性炭的吸脱附等温线(a)和孔径分布(b)图

表 2 煤沥青基活性炭的孔结构参数

样品	AC-650	AC-750	AC-850
总比表面积/ $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	1333	1588	1538
微孔比表面积/ $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	1170	1378	1239
中孔比表面积/ $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	163	210	299
总孔体积/ $(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	0.66	0.79	0.75
微孔体积/ $(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	0.54	0.64	0.57
中孔体积/ $(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	0.12	0.15	0.18
平均孔径/nm	1.94	1.98	1.97

2.3 煤沥青基活性炭的电化学性能测试

图 4 为煤沥青基活性炭样品的电化学性能测试图。由图 4(a)可见,在低电流密度 0.2A/g 下,所有样品的充放电曲线具有非常良好的对称性,说明电极具有良好的可逆性能。充放电曲线均呈现出一定的弧形,表明其充放电过程中有赝电容的发生,这是由于活性炭活化过程中在其表面形成的丰富的活性官能团的氧化还原反应所引起的^[14]。而在高电流密度 10A/g 下[图 4(b)],样品的充放电曲线仍然保持良好的对称性,AC-650 相对于 AC-750 和 AC-850,具有更大的电压降,表明其电荷传递阻力更大。图 4(c)给出了 AC-650 在不同电流密度下的恒流充放电曲线,由图可见充放电曲线都保持非常良好的对称性,表明随着电流密度的增大,样品的充放电可逆性能保持良好。电极材料在不同电流密度下的比容量值如图 4(d)所示,由图可见随着电流密度的增加,电极材料的比容量值降低;在相同的电流密度下,AC-650 具有更高的比容量,虽然其比表面积和

微孔比表面积略低于 AC-750 和 AC-850,但是低的活化温度可能会使得样品表面的活性官能团含量更高。在 0.2A/g 电流密度下,650℃ 制备的样品 AC-650 比容量高达 300F/g;而在 10A/g 电流密度下,比容量仍保持为 174F/g,表明其具有良好的倍率性能。

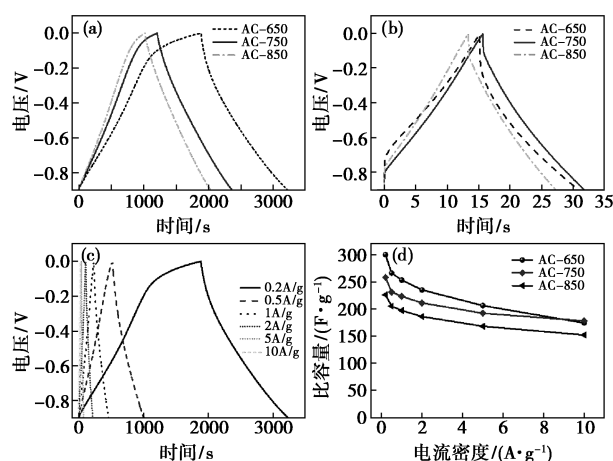


图4 煤沥青基活性炭的电化学性能测试图

[0.2A/g(a)和10A/g(b)电流密度下样品的恒流充放电曲线;

(c)AC-650 在不同电流密度下的恒流充放电曲线;

(d)样品比电容与电流密度的关系]

图5为不同扫描速率下煤沥青基活性炭的循环伏安(CV)曲线图。图5(a)为不同样品在较低扫描速率(5mV/s)下的循环 CV 曲线图,由图可见 CV 曲线具有良好的矩形状结构,并伴有轻微的变形,而且在低电压区出现较宽的凸起,说明材料测试过程中存在赝电容反应。而在-0.1~0V 的高电压区间存在窄的尖峰,这是由于测试过程中电极发生极化而造成的。此外,可以发现随着样品活化温度的提高,其 CV 曲线所围成的面积降低,表明其在相同扫描速率下的比容量随着样品活化温度的提高而降低。而在高扫描速率(100mV/s)下[图5(b)],随着活化温度的提高,样品的矩形扭曲程度有所降低,其中 AC-650 较 AC-750 和 AC-850 的扭曲程度高,而 AC-850 的矩形保持度较好。这主要是由于样品的中孔含量随着活化温度的提高而增加,电解液离子在中孔和大孔中的迁移阻力相比微孔要小一些。而具有最高中孔含量的 AC-850 的电荷转移速率更快,从而具有更好的电荷迁移特性,使其在高扫描速率下的 CV 曲线的矩形保持度最好。

图5(c)给出了样品的交流阻抗谱图,所有阻抗图都展现出了典型的多孔炭电极材料的特性^[15]。由图可见,在低频区,所有样品的阻抗图都为一条几

乎垂直于横轴的直线,表明其具有很好的电容性能。而在高频区,曲线与横轴的交点截距代表了三电极测试装置的等效串联电阻(R_s),样品的 R_s 值分别为 0.13、0.20 和 0.18Ω[图5(c)插图部分所示],表明电极材料具有非常良好的导电性能。中频区的半圆弧表征电解液离子在电极材料和电解液界面间的转移电阻,即离子扩散电阻,样品的电阻值分别为 1.38、1.17 和 1.11Ω,可以看出离子扩散电阻随着样品中孔含量的提高而降低,这与其高扫描速率下样品的 CV 曲线图是一致的。图5(d)为样品的相位角与频率的关系图,由图可见 45°相位角对应的频率为电容器的特征频率(f_0),表示电容器由电阻行为向电容行为的转变频率^[16]。电容器的时间常数(τ_0)按照式(1)来计算。

$$\tau_0 = 1/f_0 \quad (1)$$

式中, τ_0 为时间常数,s; f_0 为特征频率,Hz。

根据公式(1),得到图5(d)中样品的特征频率分别为 0.119、0.185 和 0.177Hz,相应的时间常数分别为 8.4、5.4 和 5.6s,低于其煤沥青基中空活性炭纤维^[17],表明该中温煤沥青基活性炭具有良好的离子响应速率,电解液离子在材料中的传递阻力较小,是优异的超级电容器电极材料。

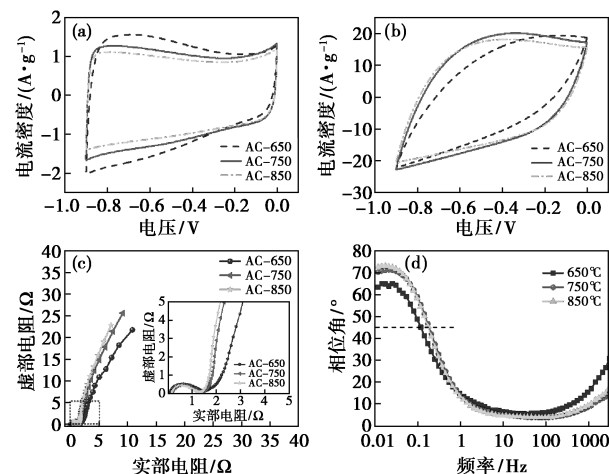


图5 不同扫描速率下煤沥青基活性炭的循环伏安曲线图

[(a)5mV/s; (b)100mV/s; (c)交流阻抗谱图,插图部分为高频区的局部放大图; (d)相位角与频率的关系图]

图6为 AC-650 在 5A/g 电流密度下充放电循环 5000 次的稳定性测试结果。从图中可以看出,经过 5000 次循环以后,样品仍保持良好的比容量特性,电容保持率为 98%,比容量值衰减较小。而且从插图(5000 次充放电循环曲线)可以看出,样品经

过 5000 次循环之后仍具有良好的对称性充放电曲线,充放电时间衰减很小,充电曲线与放电曲线转换瞬间的电压降基本保持不变,进一步说明材料具有良好的循环稳定性能。

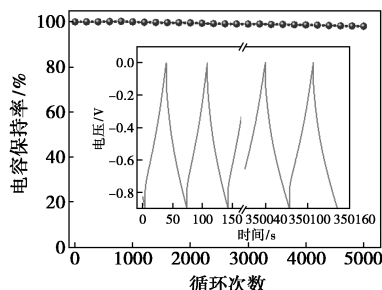


图 6 AC-650 的循环性能测试图
(插图部分为 5000 次充放电循环曲线图)

3 结论

以中温煤沥青为原料,采用酸溶液脱灰和氢氧化钾活化,获得了煤沥青基活性炭。研究表明活化温度对活性炭样品的微观形貌、孔结构和电化学性能都有非常重要的影响。电化学性能测试表明:AC-650 样品具有更好的电化学性能,在 0.2A/g 电流密度下,AC-650 比容量高达 300F/g;10A/g 电流密度下,比容量仍保持为 174F/g,5A/g 电流密度下充放电循环 5000 次以后,其比容量保持率高达 98%,中温煤沥青作为焦化副产品,对其进行活化处理,获得高附加值、性能优异的超级电容器用电极材料,具有非常光明的应用前景,是实现规模化制备高端活性炭材料的有效途径,并可以在吸附、过滤、催化剂载体等诸多领域拓展其应用范围。

参考文献

- [1] Xu C, Xu B, Gu Y, et al. Graphene-based electrodes for electrochemical energy storage[J]. *Energy Environ Sci*, 2013, 6(5):1388-1414.
- [2] Yan J, Wang Q, Wei T, et al. Recent advances in design and fabrication of electrochemical supercapacitors with high energy densities[J]. *Adv Energy Mater*, 2014, 4(4):1-43.
- [3] Lei Z B, Zhang J T, Zhang L L, et al. Functionalization of chemically derived graphene for improving its electrocapacitive energy storage properties[J]. *Energy Environ Sci*, 2016, 9(6):1891-1930.
- [4] Li B, Dai F, Xiao Q F, et al. Nitrogen-doped activated carbon for a high energy hybrid supercapacitor[J]. *Energy Environ Sci*, 2016, 9(1):102-106.
- [5] Zhao Y, Hu L F, Zhao S Y, et al. Preparation of MnCo_2O_4 @ $\text{Ni}(\text{OH})_2$ core-shell flowers for asymmetric supercapacitor materials with ultrahigh specific capacitance[J]. *Adv Funct Mater*, 2016, 26(23):4085-4093.
- [6] Alabadi A, Razzaque S, Dong Z H, et al. Graphene oxide-polythiophene derivative hybrid nanosheet for enhancing performance of supercapacitor[J]. *J Power Sources*, 2016, 306:241-247.
- [7] Chen J Z, Xu J L, Zhou S, et al. Nitrogen-doped hierarchically porous carbon foam: a free-standing electrode and mechanical support for high-performance supercapacitors[J]. *Nano Energy*, 2016, 25:193-202.
- [8] 骆仲决, 王少鹏, 方梦祥, 等. 煤焦油沥青的深度利用及发展前景[J]. *化工进展*, 2016, 35(2):611-616.
- [9] 肖南, 邱介山. 煤沥青基功能碳材料的研究现状及前景[J]. *化工进展*, 2016, 35(6):1804-1811.
- [10] Ania C O, Khomenko V, Raymundo-Piñero E, et al. The large electrochemical capacitance of microporous doped carbon obtained by using a zeolite template[J]. *Adv Funct Mater*, 2007, 17(11):1828-1836.
- [11] Si W, Zhou J, Zhang S, et al. Tunable N-doped or dual N, S-doped activated hydrothermal carbons derived from human hair and glucose for supercapacitor applications[J]. *Electrochim Acta*, 2013, 107(0):397-405.
- [12] Wang Q, Cao Q, Wang X, et al. A high-capacity carbon prepared from renewable chicken feather biopolymer for supercapacitors[J]. *J Power Sources*, 2013, 225(0):101-107.
- [13] Kim T, Jung G, Yoo S, et al. Activated graphene-based carbons as supercapacitor electrodes with macro- and mesopores[J]. *ACS Nano*, 2013, 7(8):6899-6905.
- [14] Hulicova-Jurcakova D, Seredych M, Lu G Q, et al. Combined effect of nitrogen- and oxygen-containing functional groups of microporous activated carbon on its electrochemical performance in supercapacitors[J]. *Adv Funct Mater*, 2009, 19(3):438-447.
- [15] Wang K, Zhao N, Lei S W, et al. Promising biomass-based activated carbons derived from willow catkins for high performance supercapacitors[J]. *Electrochim Acta*, 2015, 166(0):1-11.
- [16] Kim T, Jung G, Yoo S, et al. Activated graphene-based carbons as supercapacitor electrodes with macro- and mesopores[J]. *ACS Nano*, 2013, 7(8):6899-6905.
- [17] Wang K, Song Y, Yan R, et al. High capacitive performance of hollow activated carbon fibers derived from willow catkins[J]. *Appl Surf Sci*, 2017, 394:569-577.

收稿日期:2018-06-22